

ポリマーエマルションからの新造粒プロセスの開発

著者	岩崎 隆夫
号	1149
発行年	1990
URL	http://hdl.handle.net/10097/9956

氏 名	いわさき たかお 岩 崎 隆 夫
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	平成 2 年 7 月 11 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 46 年 3 月 東北大学工学部応用化学科卒業
学 位 論 文 題 目	ポリマーエマルジョンからの新造粒プロセスの開発
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 斎藤正三郎 東北大学教授 松田 実 東北大学教授 新井 邦夫

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

化学工業における高分子材料の製造プロセスは多様化し、その製品形態も様々である。その中でも乳化重合法に関連してポリマーエマルジョンの中から微小分散粒子を凝析し、粉体とする場合が少なくない。この際、工業的にはポリマー本来の物性のみならず、粉体性状に由来するポリマーの加工性、取り扱い易さ、あるいは微粉体の生成に伴う粉塵爆発の危険性等も考慮しなければならない。そこで本研究では、ポリマーエマルジョンの凝析条件を選択することにより、目的とする球形凝集粒子の形成を達成し、工業的に適用可能な新規な造粒プロセスの開発を目的とした。

第 2 章 既往の研究

本章では、従来より行われている一般的なポリマーエマルジョンからの粉体造粒法を述べ、次いで、本研究を進める上で考え方の基本となるエマルジョンの分散安定性に関する既往の研究、特に、DLVO 理論に関してその調査結果の概要を述べた。また、安定性を失って凝集したポリマーエマルジョンの攪拌槽内での分散挙動を直接調べた研究例は見当たらない。しかし、ポリマーエマルジョンの凝集体には液-液攪拌系における分散現象の理解が重要となるため、その既往の研究についても調査した。

第 3 章 新造粒法の提案とその実験的検討および考察

一般に、ポリマーエマルジョンを無攪拌下で凝析させると、不定形の凝集粒子を得る。これを攪拌下で行ない球形化するためには、凝集体を構成している粒子がある程度弱く相互に凝集しており、攪拌により凝集体の分裂および構成粒子の再配列を行ない得ることが重要であると考えた。本章で

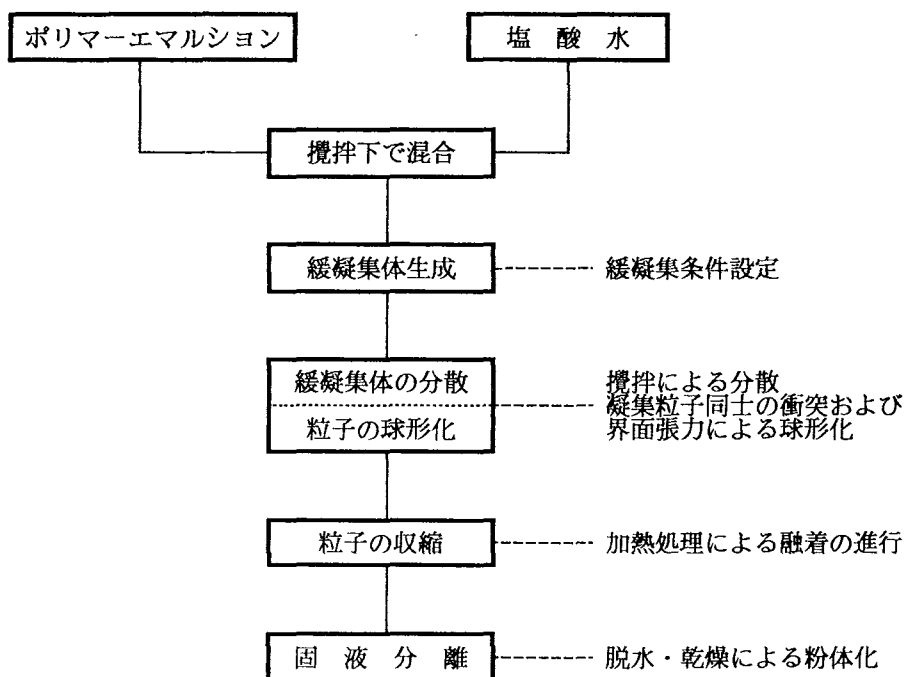
はこの凝析条件として緩凝集現象が適用しうるか否かを実験および DLVO 理論により検討した。本研究で対象としたポリマーエマルションの分散安定性はオレイン酸カリウムを界面活性剤として保たれているが、この系を酸により凝析させる場合には、pH のわずかな変化で界面活性剤はその効力を失い、緩凝集条件を設定することが困難となる。これに対してスルホン酸系のような pH 緩衝領域の大きな界面活性剤を添加することにより、緩凝集条件の設定が容易になることを実験的に検討した。攪拌下でこの条件を適用した凝集実験では、ポリマーエマルションと凝析剤の塩酸を混合するとフロック状の緩凝集体が生成し、攪拌によりこの緩凝集体は分裂して球形化した凝集粒子となることが観察された。緩凝集体を走査型電子顕微鏡で観察した結果、直径100nm 程度の一次粒子が急凝集することにより、500~1000nm 程度の密凝集状態の二次粒子となり、この二次粒子同士がゆるく繋がりあってフロック状の緩凝集体を形成していることがわかった。DLVO 理論により二次粒子の粒子径をそれぞれ500, 1000nm と仮定して粒子間ポリマーエマルションを計算すると、粒子径の増大とともに粒子間のポリマーエマルション障壁が大きくなり、同時に緩凝集を引き起こすポテンシャルの二次極小値が現れてくる。このことから、理論的にも一次粒子が密に凝集して生成した二次粒子の径が適当な大きさになると、二次粒子間のポテンシャル障壁に阻まれて二次極小の緩凝集状態に至ることが裏付けられる。攪拌下で凝集粒子が球形化する理由は、緩凝集体が攪拌によって生ずる剪断力で分裂し、衝突を繰り返す間に、緩凝集体を構成している二次粒子がより安定な配置をとり、結果として凝集粒子の表面積が小さくなる方向、すなわち球形化するように変形するものと考えられた。また、二次粒子間の引力は凝集粒子と媒体である水の間に界面張力を生ずることになり、この界面張力が凝集粒子を球形化する一因となると考えた。造粒操作条件である攪拌回転数 (n_r) と凝集粒子径 (d_{32}) の間には低粘性液の分散系と同一の $d_{32} \propto n_r^{-1/3}$ なる関係が成立し、緩凝集体は攪拌の場で低粘性液滴と同じ挙動をするものと考えられる。また、もう一つの操作条件である造粒温度については、その上昇とともに凝集粒子径が増大することを、実験により確認した。これは温度の上昇がポリマーセグメントの運動を促進し、これによりポリマー鎖のからみ合いのため、二次粒子間の接着力を高め、結果として凝集粒子の凝集力が増大し、同一攪拌条件下では温度が高いほど大きくなるものと解釈した。この考察に基づき、ポリマー組成と凝集力の関係を実験的に求め、統計解析を行なうことにより、特定の凝集粒子径を得るために必要な造粒温度の推定式を導いた。

第4章 プロセスの検討の生成物の性状

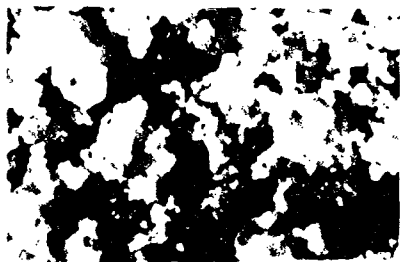
本章では最終的に粉体として取り出すためのプロセスおよびこのプロセスにおける操作条件と生成物の性状の関係について述べ、実際に工業規模のプロセスで得られた粉体の特性を示した。

本研究で提案した造粒法のプロセスは次の工程より構成される。

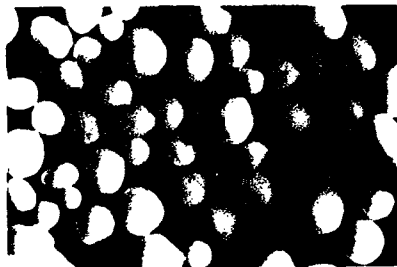
緩凝集攪拌条件下で得られる凝集粒子はそのまま濾過等の脱水操作を行なっても内部保有水が多く乾燥操作に不利であるため、加熱処理による凝集粒子を収縮させる工程を提案した。この工程における凝集粒子の収縮度は加熱温度と粒子の組成およびエマルション（一次）粒子径によって決まることを実験的に示した。さらに、次の乾燥工程の操作条件の決定に必要なウェットケーキの含水率



を収縮度で代表し、ポリマーの組成，一次粒子径および加熱処理温度を変数とした推定式を導出した。ウェットケーキを乾燥する段階で凝集粒子はさらに収縮するが，この段階での収縮度は基本的には乾燥温度とポリマーの弾性率に依存することに着目し，嵩比重をこの二つの因子で相関できることを示した。実際に工業規模のプロセスから得られた粉体は写真に示すように，粒子径のそろった球形の粒子であり，結果として流動性が良く，嵩比重も高く，また微粉がほとんど無いことから粉塵爆発の危険性が極めて低い粉体となった。



従来の造粒法による粉体



本造粒法による粉体

第 5 章 結 論

本研究の各章で得られた結果をまとめ総括とした。

審 査 結 果 の 要 旨

高分子工業において、ポリマーエマルジョンを凝析して粉体とする工程は乳化重合法に関連して重要な操作の一つである。この際、粉体の形状は加工性や流動性等に影響を与えるだけでなく、嵩密度の違いによる運送時の経済性や微粉による粉塵爆発の危険性を左右する大きな因子である。本論文は、上記問題を解決するために球形でかつ粒径分布の狭い粉体の製造を目的としたポリマーエマルジョンから新規な造粒プロセスの開発に関するものであり、全編5章よりなる。

第1章は緒論であり、研究の目的およびその背景について述べている。

第2章では、従来のポリマーエマルジョンからの粉体造粒法を調査し、その問題点を指摘している。さらに、エマルジョンの分散安定性に関する DLVO 理論及び液-液攪拌系における液滴の分散現象に関する既往の研究について概説し、本研究を進める上でのこれらの考え方の重要性を示している。

第3章では、ポリマーエマルジョンから凝析により球形でかつ粒径分布の狭い粉体を製造するための条件を DLVO 理論を用いて考察している。さらに、実験によりその妥当性を確認し、新規な造粒法の提案を行っている。即ち、凝析により生成物を球形に造粒するためには、凝集体を構成している粒子が攪拌下において分裂および再配列を行い得ることが必要であると仮定し、DLVO 理論を用いて、粒子径とその表面電荷をパラメータとして粒子間ポテンシャルエネルギーを計算し、緩凝集を起こす二次極小点の出現領域を検討している。その結果、エマルジョンの一次粒子がある大きさの二次粒子まで凝集すると、二次粒子同士が緩く凝集する領域が存在する条件を見いだした。次いで、広い pH 領域で緩凝集を設定しうる界面活性剤を選定し、これを用いて緩凝集状態を再現性良く出現させて、攪拌下でポリマーエマルジョンを凝析させることにより、球形の凝集粒子が形成されることを実験により示している。さらに、攪拌強度と生成粒子径の関係は液-液攪拌系の従来の相関式が適用できることを実験的に示している。また、凝集温度と粒子径の関係も実験的に求め、粒子の凝集力の考察に基づき、統計解析を行うことにより、造粒温度との関係式も導いており、粒子径の定量的な制御法を示している。

第4章では、前章で提案した造粒法に基づき、加熱処理、乾燥工程を含めた工業的プロセスの開発を行っている。加熱処理および乾燥段階では粒子の収縮が起こるが、その機構を考察することにより最終粒子径を予測するための相関式を導出している。また、本研究での工業化プロセスから得られた粉体の評価を行い、従来法に比較して流動性が改良され、嵩密度が大きくなってすることを示すとともに、粉塵爆発の危険性がほとんど無いことを実験により証明している。

第5章は結論である。

以上要するに、本論文はポリマーエマルジョンから球形の粉体粒子を生成する造粒プロセスを提案し、同時に生成粒子径の制御因子を解明したもので、化学工業、高分子工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。